

10/518888
DT01 Rec'd PCT/PTC 21 DEC 2004

Patent Application No. 2002 1123/02

FILING CERTIFICATE (Art. 46 para. 5 PatV)

The Federal Office for Intellectual Property certifies the receipt of the Swiss Patent Application detailed below.

Title:
Novel pesticides.

Patent Applicant:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basle

Date of Application: 28.06.2002

Probable classes: A01N, C07C, C07D

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/51888

DT01 Rec'd PCT/PTC 21 DEC 2004

SWISS CONFEDERATION

CERTIFICATE

The accompanying documents agree with the original technical supporting documents of the Patent Application for Switzerland and Liechtenstein indicated on the following page. Switzerland and the Principality of Liechtenstein form a single area of protection. Protection can therefore be requested only for the two countries jointly.

Bern, 9th April 2003

Seal of the Federal Office
for Intellectual Property.

Federal Office for Intellectual Property

Patent Administration

(signature)

Heinz Jenni

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PJIS - 70096 P.

#

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 9. APR. 2003

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentgesuch Nr. 2002 1123/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Neue Pestizide.

Patentbewerber:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 28.06.2002

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C, C07D

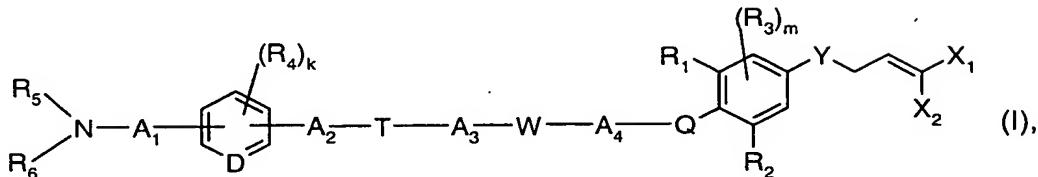
THIS PAGE BLANK (USPTO)

1123/02

Unveränderliches Exemplar¹ -
Exemplaire invariable
Esemplare immutabile

Neue Pestizide

Die vorliegende Erfindung betrifft (1) Verbindungen der Formel



worin

A₁, A₂ und A₃ unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist;

A₄ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist;

D CH oder N;

W O, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₈- oder -NR₈-C(=O)-;

T eine Bindung, O, NH, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₈- oder -NR₈-C(=O)-;

Q O, NR₇, S, SO oder SO₂;

Y O, NR₇, S, SO oder SO₂;

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander H, Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alcoxycarbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R₃ unabhängig voneinander sind;

R₄ H, Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alcoxycarbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die Substituenten R₄ unabhängig voneinander sind;

1123403

- 2 -

R_5 H, CN, OH, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $-C(=O)R_9$, $-C(=S)R_9$, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind;

R_6 H, CN, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $-C(=O)R_9$, $-C(=S)R_9$, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind; oder

R_5 und R_6 gemeinsam eine vier- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH_2 -Gruppe durch O, S oder NR_{10} ersetzt ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl oder $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl substituiert ist; oder

R_6 $-C(=O)R_9$ oder $-C(=S)R_9$, und R_5 und R_9 gemeinsam eine drei- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH_2 -Gruppe durch O, S oder NR_{10} ersetzt ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl oder $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl substituiert ist; oder

R_5 und R_6 unabhängig voneinander $-C(=O)R_9$ oder $-C(=S)R_9$, und die beiden R_9 gemeinsam eine zwei- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH_2 -Gruppe durch O, S oder NR_{10} ersetzt ist, bilden; und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl oder $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl substituiert ist;

R_7 H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl oder $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl;

R_8 H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl oder $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl;;

R_9 $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy,

1123/02

- 3 -

C₃-C₆-Cyloalkyl, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl oder Benzyl, welche gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₃-Haloalkoxy-carbonyl, und C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist;

R₁₀ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

m 1 oder 2 ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist, und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomeren-gemische und/oder Tautomeren, in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salzform, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihalovinylderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre Tautomeren können Salze, z.B. Säureadditionssalze, bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls un-

gesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die einerseits die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. unter den Salzen auch die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10, besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Aikylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂(CH₃)CH₂-CH₂-, -CH(C₂H₅)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, oder -CH₂C(CH₃)₂-CH₂-.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy,

Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkinyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Bevorzugt sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 , CF_3 oder CH_2Cl ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

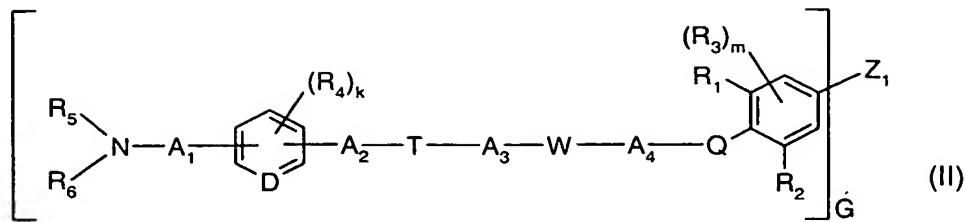
Aryl bedeutet vor allem Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

(2) Verbindungen gemäss (1) der Formel (I) worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom, besonders Chlor sind;

- (3) Verbindungen gemäss (1) oder (2) der Formel (I) worin A₁ eine Bindung ist;
- (4) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin die Gruppe A₂-T-A₃ eine Bindung ist;
- (5) Verbindungen gemäss (1) bis (4) der Formel (I) worin W Sauerstoff, -C(=O)O- oder -C(=O)NH-, besonders O ist;
- (6) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin A₄ eine geradkettige Alkylenbrücke, besonders Ethylen, Propylen oder Butylen, besonders Propylen, ist
- (7) Verbindungen gemäss (1) bis (6) der Formel (I) worin Q Sauerstoff ist;
- (8) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin Y Sauerstoff ist;
- (9) Verbindungen gemäss (1) bis (8) der Formel (I) worin R₁ und R₂ Brom oder Chlor, besonders Chlor, sind;
- (10) Verbindungen gemäss (1) bis (9) der Formel (I) worin R₃ Wasserstoff ist;
- (11) Verbindungen gemäss (1) bis (10) der Formel (I) worin R₄ Wasserstoff ist;
- (12) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin R₅ H, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy;
- (13) Verbindungen gemäss (1) bis (12) der Formel (I) worin R₆ -C(=O)R₉ oder -C(=S)R₉, und R₉ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cyloalkyl oder Phenyl ist;
- (14) Verbindungen gemäss (1) bis (3) und (5) bis (12) der Formel (I) worin A₂ eine Bindung, T Sauerstoff und A₃ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke ist;
- (15) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin A₂ eine Bindung, T -C(=O)O-, worin der Sauerstoff an A₃ gebunden ist, oder -C(=O)NH-, worin NH an A₃ gebunden ist, und A₃ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke ist.
- Besonders bevorzugt sind die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), oder einem Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) Eine Verbindung der Formel

1123-02



worin $A_1, A_2, A_3, A_4, D, W, Q, T, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, m$ und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, $Z_1 - C(=O)R_{11}$ und $R_{11} H$ oder C_1-C_6 -Alkyl ist, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vor allem einer Persäure, in eine Verbindung der Formel

$G-Z_{2a}$ (IIIa);

worin $Z_{2a} O-C(=O)-R_{12}$ und $R_{12} C_1-C_6$ -Alkyl ist, und G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, überführt; entweder

(b₁) eine Verbindung der vorstehenden Formel (IIIa) oder der Formel

$G-Z_{2b}$ (IIIb),

worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z_{3b} ein Radikal der Formel $-Y-C(=O)R_{13}$ ist, W die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R_{13} gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, oder gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Haloalkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Haloalkenyl, C_2-C_6 -Alkinyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Haloalkoxy, C_1-C_6 -Alkoxy carbonyl oder C_2-C_6 -Haloalkenyloxy substituiertes Phenyl ist, durch hydrolytische Spaltung in eine Verbindung der Formel

$G-Z_3$ (IV)

überführt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, $Z_3 YH$ ist, und Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben; oder

(c) eine Verbindung der Formel

$G-Z_4$ (V),

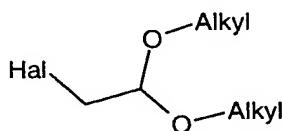
worin $Z_4 Y-CH_2$ -Phenyl ist, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Haloalkyl, C_1-C_6 -Alkyl-

112.3.103

- 8 -

carbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist, G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Y die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, durch Abspaltung der Benzylgruppe in eine Verbindung der Formel (IV), wie vorstehend definiert, überführt;

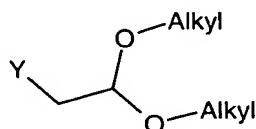
(d) die so erhaltene Verbindung der Formel (IV) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin Hal ein Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor, und Alkyl C₁-C₆-alkyl bedeutet, oder die beiden Alkylreste gemeinsam eine C₃-C₈-Alkylenbrücke bilden, zu einer Verbindung der Formel

G-Z₅ (VI)

umsetzt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Z₅



bedeutet, worin Alkyl und Y die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

(e) die so erhaltene Verbindung der Formel (VI) durch Entschützen der Acetalfunktion in Gegenwart einer Säure in eine Verbindung der Formel

G-Z₆ (VII)

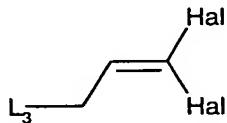
überführt, worin Z₆ eine Gruppe -Y-CH₂-C(=O)H ist, G die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend für die Verbindung der Formel (II) definiert, und Y die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, entweder

(f₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel C(X)₄, worin X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart eines Phosphins, umsetzt; oder

(f₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit CCl₃-COOH oder mit Chloroform in Gegenwart einer starken Base, dann mit Essigsäureanhydrid und anschliessend mit Zinkpulver in Essigsäure umsetzt; oder

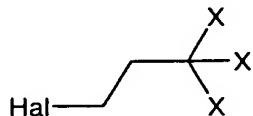
(f₃) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ Fluor und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit einer Verbindung der Formel CF₂X₂, der Formel CFX₃, der Formel CF₂XC(=O)ONa, oder der Formel CFX₂C(=O)ONa, in Gegenwart eines Phosphins umsetzt; oder

(g₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel



worin L₃ eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, und Hal Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt; oder

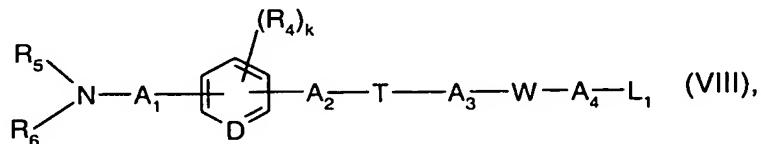
(g₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb) mit einer Verbindung der Formel



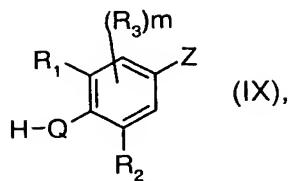
worin Hal ein Halogen, und X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

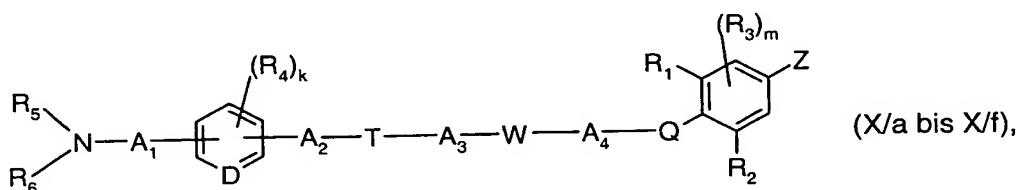
(h) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie unter (1) definiert, und worin Q O, NR₇ oder S ist, und R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A₁, A₂, A₃, A₄, D, W, T, R₄, R₅, R₆ und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L₁ eine Abgangsgruppe ist, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin R₁, R₂, R₃ und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Q O, NR₇ oder S und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, und R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, und die so erhaltene Verbindung der Formel

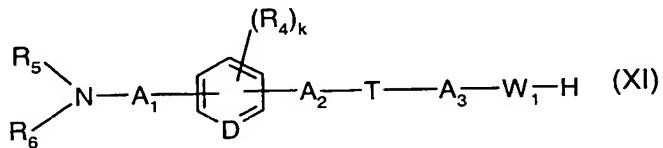


worin A₁, A₂, A₃, A₄, D, W, Q, T, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumgesetzt.

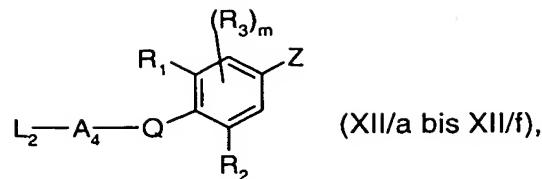
In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f hat in Verbindung X/a Z die gleiche Bedeutung wie Z₁ in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung X/b hat Z die Bedeutung Z₂ wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(i₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O, NR₇, S, -O-C(=O)- oder -NR₈-C(=O)- ist, und R₇ und R₈ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

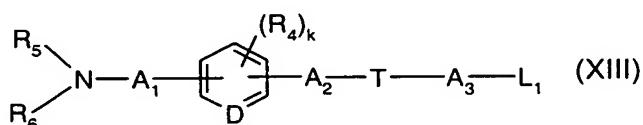


worin A₁, A₂, A₃, D, T, R₄, R₅, R₆ und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, W₁ O, NR₇, S oder -NR₈- ist, und R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, mit einer Verbindung der Formel

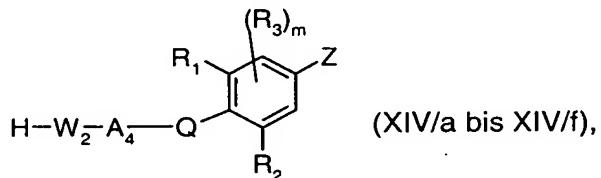


worin A_4 , R_1 , R_2 , R_3 , Q und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, L_2 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe $\text{Hal}-\text{C}(=\text{O})-$, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, ist, und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, umsetzt; oder

(i₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O , NR_7 , S , $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ - oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8$ - bedeutet, und R_7 und R_8 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A_1 , A_2 , A_3 , D , T , R_4 , R_5 , R_6 und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L_1 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe $-\text{C}(=\text{O})-\text{Hal}$, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



worin W_2 O , NR_7 , S oder NR_8 ist, und R_7 und R_8 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt,

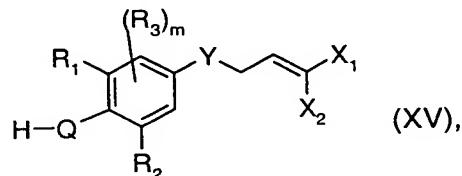
und eine so erhaltene Verbindung der Formel (Xa) bis Xf)), wie vorstehend definiert, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z , in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumgesetzt.

In den Verbindungen der Formeln XII/a bis XII/f beziehungsweise XIV/a bis XIV/f haben die Reste Z die gleiche Bedeutung wie vorstehend für die Verbindungen X/a bis X/f angegeben; also hat etwa in der Verbindung der Formel XII/a Z die gleiche Bedeutung wie

Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung XII/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

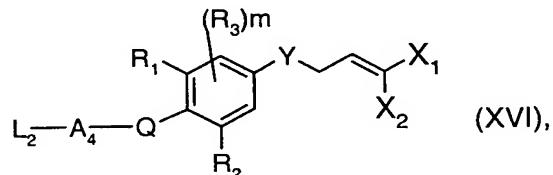
(k) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII) wie vorstehend definiert, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 , Q , X_1 , X_2 , Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, umsetzt.

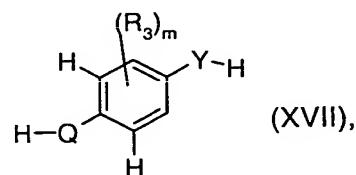
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(l) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XI) wie vorstehend definiert, in analoger Weise wie in Verfahrensvariante (i) mit einer Verbindung der Formel

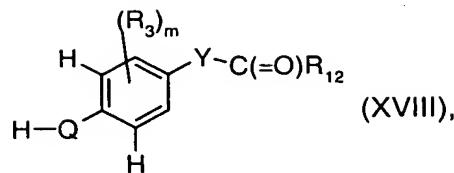


worin A_4 , R_1 , R_2 , R_3 , Q , Y , X_1 , X_2 und m die gleichen Bedeutungen wie unter (1) für Formel (I), und L_2 die gleichen Bedeutungen wie unter Formel (XII) angegeben, haben, umsetzt.

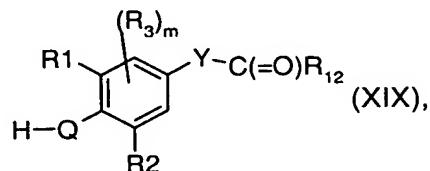
Die Verbindungen der Formeln (IIIa) und (IIIb), worin R_1 und R_2 Halogen sind, können erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel



worin R_3 , Q , Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, mit einer Verbindung der Formel $\text{Hal}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{12}$, worin R_{12} die vorstehend genannten Bedeutungen hat, umsetzt, die so erhaltene Verbindung der Formel



worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, halogeniert, und die so erhaltene Verbindung der Formel



worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und R_1 und R_2 Halogen sind, in Analogie zu Verfahren (k) weiterumgesetzt.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe wie etwa die vorstehend definierten Abgangsgruppen L_1 und L_2 , beziehungsweise einem Gegenion, versteht man vor und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, $-O-Si(C_1-C_8\text{-Alkyl})_3$, $-O\text{-Aryl}$, $-S-(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-S\text{-Aryl}$, $-O-S(=O)_2U$, $-S(=O)U$ oder $-S(=O)_2U$, worin U gegebenenfalls substituiertes $C_1-C_8\text{-Alkyl}$, $C_2-C_8\text{-Alkenyl}$, $C_2-C_8\text{-Alkinyl}$, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

Verfahren (a): Die Umsetzung wird in Essigsäure oder Halogenkohlenwasserstoffen wie Dichlormethan bei Temperaturen zwischen -20°C bis 100°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden z.B. Wasserstoffperoxid, Persäuren wie

Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, 3-Chlorperbenzoësäure oder Gemische wie Natriumperborat in Essigsäure verwendet

Verfahren (b): Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, in Gegenwart mit einer anorganischen Base wie NaOH oder KOH und bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Alternativ kann eine Aminolyse mit einem primären Amin wie n-Butylamin in einem Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, durchgeführt werden.

Verfahren (c): Je nach Art des abzuspaltenden Benzylsubstituenten kann etwa unter einer Wasserstoffatmosphäre, bei 1 bis 150 bar Druck, besonders bei 1 bis 20 bar, und unter Zusatz eines Katalysators, wie etwa Palladium/Kohle, in Alkoholen oder Ethern gearbeitet werden. Bevorzugte Reaktionstemperatur ist 0°C bis 120°C, vor allem 20°C bis 80°C.

Verfahren (d) und (g): Es wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, in Aceton oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, gearbeitet. Gegebenenfalls werden katalytische Mengen an Kaliumiodid oder Natriumiodid, beziehungsweise Phasentransferkatalysatoren wie Kronenether oder quaternäre Ammoniumsalze, zugesetzt.

Verfahren (e): Es wird vorzugsweise in Aceton, Dichlormethan, Essigsäure, oder vorzugsweise in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einer Mineralsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C, gearbeitet. Zur vollständigen Spaltung des Acetals wird bevorzugt eine starke Mineralsäure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder 4-Toluolsulfinsäure zugesetzt.

Verfahren (f): Zur Herstellung der Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlorfluor- und Bromfluorvinylverbindungen wird bei Reaktion mit CCl_4 , CBr_4 , CF_2X_2 , CFX_3 , $\text{CF}_2\text{XC}(=\text{O})\text{ONa}$ oder $\text{CFX}_2\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$, worin X Brom oder Chlor ist, und in Gegenwart eines Trialkyl- oder Triarylphosphins gegebenenfalls unter Zusatz von Zinkpulver, durchgeführt. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol, oder einem Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C.

Zur Herstellung der Dichlorvinylverbindungen kann das Verfahren auch in Dimethylformamid, Benzol, Toluol, oder in Ethern, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, und in Gegenwart von Trichloressigsäure/Natrium-

trichloroacetat, dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz von Base, wie etwa Triethylamin, und schliesslich durch Zusatz von Zink und Essigsäure durchgeführt werden.

Verfahren (h) und (k): Es wird vorzugsweise in Ethern, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens wie beispielsweise Azodicarbonsäure-diethyl- oder diisopropylester und Triphenylphosphin verwendet werden.

Verfahren (i) und (l):

Im Falle wo L₂ eine eine Gruppe Hal-C(=O)-, bedeutet, kann das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel wie in einem Ether oder in Toluol, bei 0°C bis 80°C, und in Gegenwart einer geeigneten Base etwa einem Trialkylamin, durchgeführt werden.

In den anderen Fällen wird in Ethern, in einem amid wie Dimethylformamid oder n-Methylpyrrolidon, und bei 0°C bis 150°C gearbeitet. Als Base kann etwa Natriumhydrid verwendet werden.

Verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemässe(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemässen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemässe Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschluss-verbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomeren-gemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereo-selektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B.

indem man das erfindungsgemäss Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H4 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Die Erfindung betrifft ebenfalls, soweit sie neu sind, die Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (XIX), und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform. Es gelten für diese Verbindungen die gleichen Bevorzugungen wie für die Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemässen Wirkstoffe kann

sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen. Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Bekämpfung von Boophilus microplus, Nilaparvata lugens und Tetranychus urticae, vorzugsweise zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Gemüse-, Obst- und Reiskulturen.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergewächse, wie Avocado, Cinnamomum oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate,

Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

1123-002

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
Tensid:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
fester Trägerstoff:	5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
fester Trägerstoff:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorgenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthiuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanil; Fenoxy carb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kino prene; Lufenuron; Methacryphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem Bacillus thuringiensis Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfur carb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chlor pyrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Delta methrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethiofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate; Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozone; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid;

Avermectin B1 (Abamectin); Emamectin; Emamectin-Benzoyl; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus *Bacillus subtilis*; ein Präparat welches Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlorfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; Alphamethrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim; Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos; Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clopythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin; Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Dicliphos; Diethion; Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox; Ethoprophos; Etriphos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropothrin; Fenpyrad; Fenthion; Fluazinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos; Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde; Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M; Oxydeprofos; Permethrin; Phenthroate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyre-methrin; Pyrethrum; Tebufenozone; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad; Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox; Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarthene; Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xylilcarb; YI 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 – Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC (3,5-Xylyl Methylcarbamate); oder das Pilz Pathogen *Metarhizium Anisopliae*; ganz besonders Fipronil, Thiamethoxam, oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei

Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungs-konzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfre-quenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Ver-mehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie Früch-ten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel tränkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Aus-bringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saatfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungs-gut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben.

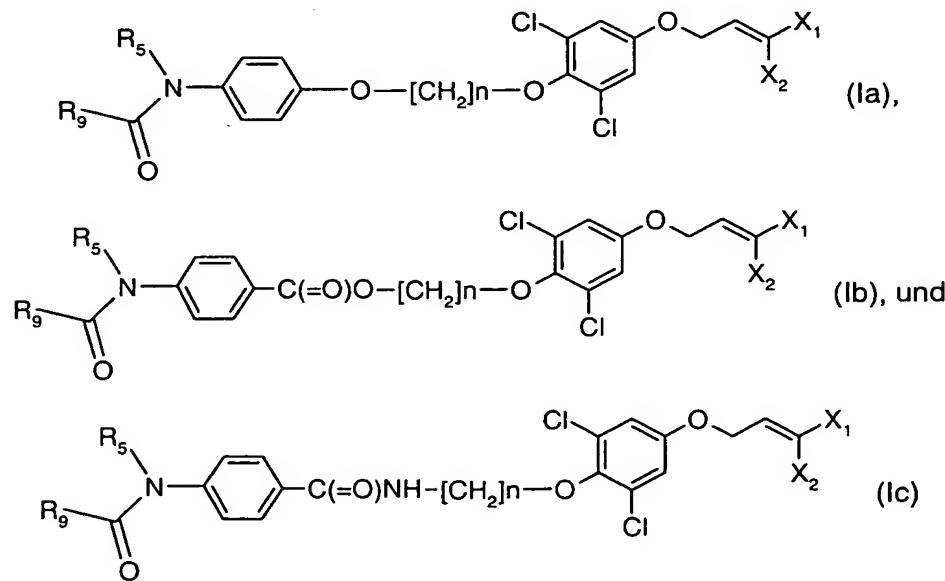
Herstellungsbeispiele

Beispiel H1): Herstellung von (4-{3-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloro-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-carbamidsäure tert-butyl ester

Zu einer Lösung von 1,97g Triphenylphosphin in 60ml THF werden bei 0-5°C 1,69g Azadicarbonsäurediisopropylester getropft. Nach 30 Minuten bei 0-5°C werden 2,5g 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichloro-allyloxy)-phenoxy]-propan-1-ol und 1,5g (4-Hydroxy-phenyl)-carbamidsäure tert-butyl ester gelöst in 30ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt und anschliessend über Kieselgel gereinigt. Man erhält (4-{3-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloro-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-carbamidsäure tert-butyl ester (Verbindung 1.6).

Beispiel H2: In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren Verbindungen der folgenden Tabellen 2 bis 28 hergestellt werden.

Tabelle A: Verbindungen der Formeln



Nr.	R ₉	R ₅
A.1	H	H
A.2	Methoxy	H
A.3	Ethoxy	H

1123-102

- 24 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.4	Propoxy	H
A.5	Butoxy	H
A.6	Pent oxy	H
A.7	Hexyloxy	H
A.8	Isopropoxy	H
A.9	Isobutoxy	H
A.10	Isopentoxy	H
A.11	tert.Butoxy	H
A.12	2,2-Dimethylpropoxy	H
A.13	Vinyloxy	H
A.14	Allyloxy	H
A.15	Propargyloxy	H
A.16	Propen-2-oxy	H
A.17	Benzyl oxy	H
A.18	4-Nitrobenzyl oxy	H
A.19	Methyl	H
A.20	Ethyl	H
A.21	Propyl	H
A.22	Butyl	H
A.23	Pentyl	H
A.24	Hexyl	H
A.25	Isopropyl	H
A.26	Isobutyl	H
A.27	Isopentyl	H
A.28	tert. Butyl	H
A.29	2,2-Dimethylpropyl	H
A.30	Cyclopropyl	H
A.31	Cyclobutyl	H
A.32	Cyclopentyl	H
A.33	Cyclohexyl	H
A.34	Trifluormethyl	H
A.35	Pentafluorethyl	H
A.36	4-Trifluormethylphenyl	H
A.37	4-Trifluormethylbenzyl	H
A.38	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	H
A.39	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	H
A.40	H	Methyl
A.41	Methoxy	Methyl
A.42	Ethoxy	Methyl

1123402

- 25 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.43	Propoxy	Methyl
A.44	Butoxy	Methyl
A.45	Pent oxy	Methyl
A.46	Hexyloxy	Methyl
A.47	Isopropoxy	Methyl
A.48	Isobutoxy	Methyl
A.49	Isopentoxy	Methyl
A.50	tert.Butoxy	Methyl
A.51	2,2-Dimethylpropoxy	Methyl
A.52	Vinyloxy	Methyl
A.53	Allyloxy	Methyl
A.54	Propargyloxy	Methyl
A.55	Propen-2-oxy	Methyl
A.56	Benzyl oxy	Methyl
A.57	4-Nitrobenzyl oxy	Methyl
A.58	Methyl	Methyl
A.59	Ethyl	Methyl
A.60	Propyl	Methyl
A.61	Butyl	Methyl
A.62	Pentyl	Methyl
A.63	Hexyl	Methyl
A.64	Isopropyl	Methyl
A.65	Isobutyl	Methyl
A.66	Isopentyl	Methyl
A.67	tert. Butyl	Methyl
A.68	2,2-Dimethylpropyl	Methyl
A.69	Cyclopropyl	Methyl
A.70	Cyclobutyl	Methyl
A.71	Cyclopentyl	Methyl
A.72	Cyclohexyl	Methyl
A.73	Trifluormethyl	Methyl
A.74	Pentafluorethyl	Methyl
A.75	4-Trifluormethylphenyl	Methyl
A.76	4-Trifluormethylbenzyl	Methyl
A.77	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Methyl
A.78	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Methyl
A.79	H	Ethyl
A.80	Methoxy	Ethyl
A.81	Ethoxy	Ethyl

1123-02

- 26 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.82	Propoxy	Ethyl
A.83	Butoxy	Ethyl
A.84	Pent oxy	Ethyl
A.85	Hexyloxy	Ethyl
A.86	Isopropoxy	Ethyl
A.87	Isobutoxy	Ethyl
A.88	Isopentoxy	Ethyl
A.89	tert.Butoxy	Ethyl
A.90	2,2-Dimethylpropoxy	Ethyl
A.91	Vinyloxy	Ethyl
A.92	Allyloxy	Ethyl
A.93	Propargyloxy	Ethyl
A.94	Propen-2-oxy	Ethyl
A.95	Benz yloxy	Ethyl
A.96	4-Nitrobenzyloxy	Ethyl
A.97	Methyl	Ethyl
A.98	Ethyl	Ethyl
A.99	Propyl	Ethyl
A.100	Butyl	Ethyl
A.101	Pentyl	Ethyl
A.102	Hexyl	Ethyl
A.103	Isopropyl	Ethyl
A.104	Isobutyl	Ethyl
A.105	Isopentyl	Ethyl
A.106	tert. Butyl	Ethyl
A.107	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl
A.108	Cyclopropyl	Ethyl
A.109	Cyclobutyl	Ethyl
A.110	Cyclopentyl	Ethyl
A.111	Cyclohexyl	Ethyl
A.112	Trifluormethyl	Ethyl
A.113	Pentafluorethyl	Ethyl
A.114	4-Trifluormethylphenyl	Ethyl
A.115	4-Trifluormethylbenzyl	Ethyl
A.116	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Ethyl
A.117	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Ethyl
A.118	H	Propyl
A.119	Methoxy	Propyl
A.120	Ethoxy	Propyl

1123-012

- 27 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.121	Propoxy	Propyl
A.122	Butoxy	Propyl
A.123	Pentoxy	Propyl
A.124	Hexyloxy	Propyl
A.125	Isopropoxy	Propyl
A.126	Isobutoxy	Propyl
A.127	Isopentoxy	Propyl
A.128	tert.Butoxy	Propyl
A.129	2,2-Dimethylpropoxy	Propyl
A.130	Vinyloxy	Propyl
A.131	Allyloxy	Propyl
A.132	Propargyloxy	Propyl
A.133	Propen-2-oxy	Propyl
A.134	Benzylxy	Propyl
A.135	4-Nitrobenzylxy	Propyl
A.136	Methyl	Propyl
A.137	Ethyl	Propyl
A.138	Propyl	Propyl
A.139	Butyl	Propyl
A.140	Pentyl	Propyl
A.141	Hexyl	Propyl
A.142	Isopropyl	Propyl
A.143	Isobutyl	Propyl
A.144	Isopentyl	Propyl
A.145	tert. Butyl	Propyl
A.146	2,2-Dimethylpropyl	Propyl
A.147	Cyclopropyl	Propyl
A.148	Cyclobutyl	Propyl
A.149	Cyclopentyl	Propyl
A.150	Cyclohexyl	Propyl
A.151	Trifluormethyl	Propyl
A.152	Pentafluorethyl	Propyl
A.153	4-Trifluormethylphenyl	Propyl
A.154	4-Trifluormethylbenzyl	Propyl
A.155	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Propyl
A.156	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Propyl
A.157	H	Allyl
A.158	Methoxy	Allyl
A.159	Ethoxy	Allyl

1123-102

Nr.	R ₉	R ₅
A.160	Propoxy	Allyl
A.161	Butoxy	Allyl
A.162	Pent oxy	Allyl
A.163	Hexyloxy	Allyl
A.164	Isopropoxy	Allyl
A.165	Isobutoxy	Allyl
A.166	Isopentoxy	Allyl
A.167	tert.Butoxy	Allyl
A.168	2,2-Dimethylpropoxy	Allyl
A.169	Vinyloxy	Allyl
A.170	Allyloxy	Allyl
A.171	Propargyloxy	Allyl
A.172	Propen-2-oxy	Allyl
A.173	Benzyl oxy	Allyl
A.174	4-Nitrobenzyl oxy	Allyl
A.175	Methyl	Allyl
A.176	Ethyl	Allyl
A.177	Propyl	Allyl
A.178	Butyl	Allyl
A.179	Pentyl	Allyl
A.180	Hexyl	Allyl
A.181	Isopropyl	Allyl
A.182	Isobutyl	Allyl
A.183	Isopentyl	Allyl
A.184	tert. Butyl	Allyl
A.185	2,2-Dimethylpropyl	Allyl
A.186	Cyclopropyl	Allyl
A.187	Cyclobutyl	Allyl
A.188	Cyclopentyl	Allyl
A.189	Cyclohexyl	Allyl
A.190	Trifluormethyl	Allyl
A.191	Pentafluoreethyl	Allyl
A.192	4-Trifluormethylphenyl	Allyl
A.193	4-Trifluormethylbenzyl	Allyl
A.194	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Allyl
A.195	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Allyl
A.196	H	Propargyl
A.197	Methoxy	Propargyl
A.198	Ethoxy	Propargyl

1123-012

- 29 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.199	Propoxy	Propargyl
A.200	Butoxy	Propargyl
A.201	Pent oxy	Propargyl
A.202	Hexyloxy	Propargyl
A.203	Isopropoxy	Propargyl
A.204	Isobutoxy	Propargyl
A.205	Isopentoxy	Propargyl
A.206	tert.Butoxy	Propargyl
A.207	2,2-Dimethylpropoxy	Propargyl
A.208	Vinyloxy	Propargyl
A.209	Allyloxy	Propargyl
A.210	Propargyloxy	Propargyl
A.211	Propen-2-oxy	Propargyl
A.212	Benzyl oxy	Propargyl
A.213	4-Nitrobenzyl oxy	Propargyl
A.214	Methyl	Propargyl
A.215	Ethyl	Propargyl
A.216	Propyl	Propargyl
A.217	Butyl	Propargyl
A.218	Pentyl	Propargyl
A.219	Hexyl	Propargyl
A.220	Isopropyl	Propargyl
A.221	Isobutyl	Propargyl
A.222	Isopentyl	Propargyl
A.223	tert. Butyl	Propargyl
A.224	2,2-Dimethylpropyl	Propargyl
A.225	Cyclopropyl	Propargyl
A.226	Cyclobutyl	Propargyl
A.227	Cyclopentyl	Propargyl
A.228	Cyclohexyl	Propargyl
A.229	Trifluormethyl	Propargyl
A.230	Pentafluorethyl	Propargyl
A.231	4-Trifluormethylphenyl	Propargyl
A.232	4-Trifluormethylbenzyl	Propargyl
A.233	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Propargyl
A.234	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Propargyl
A.235	H	Methoxy
A.236	Methoxy	Methoxy
A.237	Ethoxy	Methoxy

1123-002

- 30 -

Nr.	R ₉	R ₅
A.238	Propoxy	Methoxy
A.239	Butoxy	Methoxy
A.240	Pentoxyl	Methoxy
A.241	Hexyloxy	Methoxy
A.242	Isopropoxy	Methoxy
A.243	Isobutoxy	Methoxy
A.244	Isopentoxy	Methoxy
A.245	tert.Butoxy	Methoxy
A.246	2,2-Dimethylpropoxy	Methoxy
A.247	Vinyloxy	Methoxy
A.248	Allyloxy	Methoxy
A.249	Propargyloxy	Methoxy
A.250	Propen-2-oxy	Methoxy
A.251	Benzylxy	Methoxy
A.252	4-Nitrobenzylxy	Methoxy
A.253	Methyl	Methoxy
A.254	Ethyl	Methoxy
A.255	Propyl	Methoxy
A.256	Butyl	Methoxy
A.257	Pentyl	Methoxy
A.258	Hexyl	Methoxy
A.259	Isopropyl	Methoxy
A.260	Isobutyl	Methoxy
A.261	Isopentyl	Methoxy
A.262	tert. Butyl	Methoxy
A.263	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy
A.264	Cyclopropyl	Methoxy
A.265	Cyclobutyl	Methoxy
A.266	Cyclopentyl	Methoxy
A.267	Cyclohexyl	Methoxy
A.268	Trifluormethyl	Methoxy
A.269	Pentafluorethyl	Methoxy
A.270	4-Trifluormethylphenyl	Methoxy
A.271	4-Trifluormethylbenzyl	Methoxy
A.272	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Methoxy
A.273	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Methoxy
A.274	H	Ethoxy
A.275	Methoxy	Ethoxy
A.276	Ethoxy	Ethoxy

Nr.	R ₉	R ₅
A.277	Propoxy	Ethoxy
A.278	Butoxy	Ethoxy
A.279	Pentoxy	Ethoxy
A.280	Hexyloxy	Ethoxy
A.281	Isopropoxy	Ethoxy
A.282	Isobutoxy	Ethoxy
A.283	Isopentoxy	Ethoxy
A.284	tert.Butoxy	Ethoxy
A.285	2,2-Dimethylpropoxy	Ethoxy
A.286	Vinyloxy	Ethoxy
A.287	Allyloxy	Ethoxy
A.288	Propargyloxy	Ethoxy
A.289	Propen-2-oxy	Ethoxy
A.290	Benzylxy	Ethoxy
A.291	4-Nitrobenzylxy	Ethoxy
A.292	Methyl	Ethoxy
A.293	Ethyl	Ethoxy
A.294	Propyl	Ethoxy
A.295	Butyl	Ethoxy
A.296	Pentyl	Ethoxy
A.297	Hexyl	Ethoxy
A.298	Isopropyl	Ethoxy
A.299	Isobutyl	Ethoxy
A.300	Isopentyl	Ethoxy
A.301	tert. Butyl	Ethoxy
A.302	2,2-Dimetylpropyl	Ethoxy
A.303	Cyclopropyl	Ethoxy
A.304	Cyclobutyl	Ethoxy
A.305	Cyclopentyl	Ethoxy
A.306	Cyclohexyl	Ethoxy
A.307	Trifluormethyl	Ethoxy
A.308	Pentafluorethyl	Ethoxy
A.309	4-Trifluormethylphenyl	Ethoxy
A.310	4-Trifluormethylbenzyl	Ethoxy
A.311	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Ethoxy
A.312	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Ethoxy
A.313	H	Metylcarbonyl
A.314	Methoxy	Metylcarbonyl
A.315	Ethoxy	Metylcarbonyl

1123-102

Nr.	R ₉	R ₅
A.316	Propoxy	Metylcarbonyl
A.317	Butoxy	Metylcarbonyl
A.318	Pentoxyl	Metylcarbonyl
A.319	Hexyloxy	Metylcarbonyl
A.320	Isopropoxy	Metylcarbonyl
A.321	Isobutoxy	Metylcarbonyl
A.322	Isopentoxy	Metylcarbonyl
A.323	tert.Butoxy	Metylcarbonyl
A.324	2,2-Dimethylpropoxy	Metylcarbonyl
A.325	Vinyloxy	Metylcarbonyl
A.326	Allyloxy	Metylcarbonyl
A.327	Propargyloxy	Metylcarbonyl
A.328	Propen-2-oxy	Metylcarbonyl
A.329	Benzylxy	Metylcarbonyl
A.330	4-Nitrobenzylxy	Metylcarbonyl
A.331	Methyl	Metylcarbonyl
A.332	Ethyl	Metylcarbonyl
A.333	Propyl	Metylcarbonyl
A.334	Butyl	Metylcarbonyl
A.335	Pentyl	Metylcarbonyl
A.336	Hexyl	Metylcarbonyl
A.337	Isopropyl	Metylcarbonyl
A.338	Isobutyl	Metylcarbonyl
A.339	Isopentyl	Metylcarbonyl
A.340	tert. Butyl	Metylcarbonyl
A.341	2,2-Dimethylpropyl	Metylcarbonyl
A.342	Cyclopropyl	Metylcarbonyl
A.343	Cyclobutyl	Metylcarbonyl
A.344	Cyclopentyl	Metylcarbonyl
A.345	Cyclohexyl	Metylcarbonyl
A.346	Trifluormethyl	Metylcarbonyl
A.347	Pentafluorethyl	Metylcarbonyl
A.348	4-Trifluormethylphenyl	Metylcarbonyl
A.349	4-Trifluormethylbenzyl	Metylcarbonyl
A.350	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Metylcarbonyl
A.351	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Metylcarbonyl
A.352	H	Ethylcarbonyl
A.353	Methoxy	Ethylcarbonyl
A.354	Ethoxy	Ethylcarbonyl

Nr.	R ₉	R ₅
A.355	Propoxy	Ethylcarbonyl
A.356	Butoxy	Ethylcarbonyl
A.357	Pent oxy	Ethylcarbonyl
A.358	Hexyloxy	Ethylcarbonyl
A.359	Isopropoxy	Ethylcarbonyl
A.360	Isobutoxy	Ethylcarbonyl
A.361	Isopentoxy	Ethylcarbonyl
A.362	tert.Butoxy	Ethylcarbonyl
A.363	2,2-Dimethylpropoxy	Ethylcarbonyl
A.364	Vinyloxy	Ethylcarbonyl
A.365	Allyloxy	Ethylcarbonyl
A.366	Propargyloxy	Ethylcarbonyl
A.367	Propen-2-oxy	Ethylcarbonyl
A.368	Benz yloxy	Ethylcarbonyl
A.369	4-Nitrobenz yloxy	Ethylcarbonyl
A.370	Methyl	Ethylcarbonyl
A.371	Ethyl	Ethylcarbonyl
A.372	Propyl	Ethylcarbonyl
A.373	Butyl	Ethylcarbonyl
A.374	Pentyl	Ethylcarbonyl
A.375	Hexyl	Ethylcarbonyl
A.376	Isopropyl	Ethylcarbonyl
A.377	Isobutyl	Ethylcarbonyl
A.378	Isopentyl	Ethylcarbonyl
A.379	tert. Butyl	Ethylcarbonyl
A.380	2,2-Dimethylpropyl	Ethylcarbonyl
A.381	Cyclopropyl	Ethylcarbonyl
A.382	Cyclobutyl	Ethylcarbonyl
A.383	Cyclopentyl	Ethylcarbonyl
A.384	Cyclohexyl	Ethylcarbonyl
A.385	Trifluormethyl	Ethylcarbonyl
A.386	Pentafluorethyl	Ethylcarbonyl
A.387	4-Trifluormethylphenyl	Ethylcarbonyl
A.388	4-Trifluormethylbenzyl	Ethylcarbonyl
A.389	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Ethylcarbonyl
A.390	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Ethylcarbonyl
A.391	H	Cyclopropylcarbonyl
A.392	Methoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.393	Ethoxy	Cyclopropylcarbonyl

Nr.	R ₉	R ₅
A.394	Propoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.395	Butoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.396	Pentoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.397	Hexyloxy	Cyclopropylcarbonyl
A.398	Isopropoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.399	Isobutoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.400	Isopentoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.401	tert.Butoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.402	2,2-Dimethylpropoxy	Cyclopropylcarbonyl
A.403	Vinyloxy	Cyclopropylcarbonyl
A.404	Allyloxy	Cyclopropylcarbonyl
A.405	Propargyloxy	Cyclopropylcarbonyl
A.406	Propen-2-oxy	Cyclopropylcarbonyl
A.407	Benzylxy	Cyclopropylcarbonyl
A.408	4-Nitrobenzylxy	Cyclopropylcarbonyl
A.409	Methyl	Cyclopropylcarbonyl
A.410	Ethyl	Cyclopropylcarbonyl
A.411	Propyl	Cyclopropylcarbonyl
A.412	Butyl	Cyclopropylcarbonyl
A.413	Pentyl	Cyclopropylcarbonyl
A.414	Hexyl	Cyclopropylcarbonyl
A.415	Isopropyl	Cyclopropylcarbonyl
A.416	Isobutyl	Cyclopropylcarbonyl
A.417	Isopentyl	Cyclopropylcarbonyl
A.418	tert. Butyl	Cyclopropylcarbonyl
A.419	2,2-Dimethylpropyl	Cyclopropylcarbonyl
A.420	Cyclopropyl	Cyclopropylcarbonyl
A.421	Cyclobutyl	Cyclopropylcarbonyl
A.422	Cyclopentyl	Cyclopropylcarbonyl
A.423	Cyclohexyl	Cyclopropylcarbonyl
A.424	Trifluormethyl	Cyclopropylcarbonyl
A.425	Pentafluoreethyl	Cyclopropylcarbonyl
A.426	4-Trifluormethylphenyl	Cyclopropylcarbonyl
A.427	4-Trifluormethylbenzyl	Cyclopropylcarbonyl
A.428	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Cyclopropylcarbonyl
A.429	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Cyclopropylcarbonyl
A.430	H	Methoxycarbonyl
A.431	Methoxy	Methoxycarbonyl
A.432	Ethoxy	Methoxycarbonyl

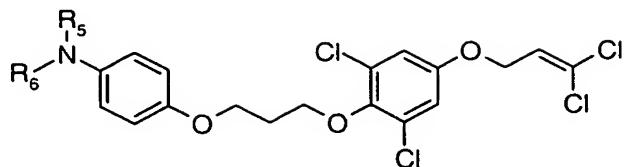
Nr.	R ₉	R ₅
A.433	Propoxy	Methoxycarbonyl
A.434	Butoxy	Methoxycarbonyl
A.435	Pent oxy	Methoxycarbonyl
A.436	Hexyloxy	Methoxycarbonyl
A.437	Isopropoxy	Methoxycarbonyl
A.438	Isobutoxy	Methoxycarbonyl
A.439	Isopentoxy	Methoxycarbonyl
A.440	tert.Butoxy	Methoxycarbonyl
A.441	2,2-Dimethylpropoxy	Methoxycarbonyl
A.442	Vinyloxy	Methoxycarbonyl
A.443	Allyloxy	Methoxycarbonyl
A.444	Propargyloxy	Methoxycarbonyl
A.445	Propen-2-oxy	Methoxycarbonyl
A.446	Benzyl oxy	Methoxycarbonyl
A.447	4-Nitrobenzyl oxy	Methoxycarbonyl
A.448	Methyl	Methoxycarbonyl
A.449	Ethyl	Methoxycarbonyl
A.450	Propyl	Methoxycarbonyl
A.451	Butyl	Methoxycarbonyl
A.452	Pentyl	Methoxycarbonyl
A.453	Hexyl	Methoxycarbonyl
A.454	Isopropyl	Methoxycarbonyl
A.455	Isobutyl	Methoxycarbonyl
A.456	Isopentyl	Methoxycarbonyl
A.457	tert. Butyl	Methoxycarbonyl
A.458	2,2-Dimethylpropyl	Methoxycarbonyl
A.459	Cyclopropyl	Methoxycarbonyl
A.460	Cyclobutyl	Methoxycarbonyl
A.461	Cyclopentyl	Methoxycarbonyl
A.462	Cyclohexyl	Methoxycarbonyl
A.463	Trifluormethyl	Methoxycarbonyl
A.464	Pentafluoreethyl	Methoxycarbonyl
A.465	4-Trifluormethylphenyl	Methoxycarbonyl
A.466	4-Trifluormethylbenzyl	Methoxycarbonyl
A.467	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Methoxycarbonyl
A.468	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Methoxycarbonyl
A.469	H	Ethoxycarbonyl
A.470	Methoxy	Ethoxycarbonyl
A.471	Ethoxy	Ethoxycarbonyl

Nr.	R ₉	R ₅
A.472	Propoxy	Ethoxycarbonyl
A.473	Butoxy	Ethoxycarbonyl
A.474	Pentoxy	Ethoxycarbonyl
A.475	Hexyloxy	Ethoxycarbonyl
A.476	Isopropoxy	Ethoxycarbonyl
A.477	Isobutoxy	Ethoxycarbonyl
A.478	Isopentoxy	Ethoxycarbonyl
A.479	tert.Butoxy	Ethoxycarbonyl
A.480	2,2-Dimethylpropoxy	Ethoxycarbonyl
A.481	Vinyloxy	Ethoxycarbonyl
A.482	Allyloxy	Ethoxycarbonyl
A.483	Propargyloxy	Ethoxycarbonyl
A.484	Propen-2-oxy	Ethoxycarbonyl
A.485	Benzylxy	Ethoxycarbonyl
A.486	4-Nitrobenzylxy	Ethoxycarbonyl
A.487	Methyl	Ethoxycarbonyl
A.488	Ethyl	Ethoxycarbonyl
A.489	Propyl	Ethoxycarbonyl
A.490	Butyl	Ethoxycarbonyl
A.491	Pentyl	Ethoxycarbonyl
A.492	Hexyl	Ethoxycarbonyl
A.493	Isopropyl	Ethoxycarbonyl
A.494	Isobutyl	Ethoxycarbonyl
A.495	Isopentyl	Ethoxycarbonyl
A.496	tert. Butyl	Ethoxycarbonyl
A.497	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxycarbonyl
A.498	Cyclopropyl	Ethoxycarbonyl
A.499	Cyclobutyl	Ethoxycarbonyl
A.500	Cyclopentyl	Ethoxycarbonyl
A.501	Cyclohexyl	Ethoxycarbonyl
A.502	Trifluormethyl	Ethoxycarbonyl
A.503	Pentafluorethyl	Ethoxycarbonyl
A.504	4-Trifluormethylphenyl	Ethoxycarbonyl
A.505	4-Trifluormethylbenzyl	Ethoxycarbonyl
A.506	2-Chlor-(1-chlor-methyl-1-methyl)-ethyl	Ethoxycarbonyl
A.507	2-Chlor-1,1-dimethyl-ethyl	Ethoxycarbonyl

1123-00

- 37 -

Tabelle 1: Verbindungen der Formel



Nr.	R ₅	R ₆	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
1.1	H	H	2.26 (m,2H), 3.40 (s,NH ₂), 4.10-4.22 (m,6H), 4.59 (d, 2H), 6.12 (t, 1H), 6.63 (d, 2H), 6.78 (d, 2H), 6.82 (s, 2H)
1.2	Methyl	Met hyl	2.26 (m,2H), 2.88 (s, 6H) 4.10-4.22 (m,4H), 4.58 (d, 2H), 6.10 (t, 1H), 6.74 (d, 2H), 6.82 (s, 2H) 6.88 (d, 2H)
1.3	Methoxycarbonyl	H	2.28 (m,2H), 3.76 (s, 3H), 4.13 (t,2H), 4.22 (t, 2H), 4.58 (d, 2H), 6.10 (t, 1H), 6.50 (s,NH), 6.82 (s, 2H), 6.88 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)
1.4	Ethoxycarbonyl	H	1.31 (t, 3H), 2.28 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.20-4.30 (t, 2H+q, 2H), 4.58 (d, 2H), 6.12 (t, 1H), 6.47 (s, NH), 6.85 (s, 2H), 6.88 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)
1.5	Isopropoxycarbonyl	H	1.30 (d, 6H), 2.28 (m,2H), 4.15 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.58 (d, 2H), 5.02 (m, 1H), 6.11 (t, 1H), 6.40 (s, NH), 6.85 (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)
1.6	tert.Butyloxy- carbonyl	H	1.50 (s,9H), 2.28 (m,2H), 4.13 (t,2H), 4.21 (t, 2H), 4.58 (d, 2H), 6.12 (t, 1H), 6.37 (s, NH), 6.82 (s, 2H), 6.88(d, 2H), 7.28 (d, 2H)
1.7	2,2-Dimethyl- propyloxycarbonyl	H	0.98 (s,9H), 2.29 (m,2H), 3.38(s, 2H), 4.16 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.58 (d, 2H), 6.11 (t, 1H), 6.50 (s, NH), 6.82 (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)
1.8	Vinyloxycarbonyl	H	2.29 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.24 (t, 2H), 4.52 (d, 1H), 4.58 (d, 2H) 4.83 (d, 1H), 6.12 (t, 1H), 6.63 (s, NH), 6.86 (s, 2H), 6.92 (d, 2H), 7.25-7.37 (m, 2H+1H)
1.9	Allyloxycarbonyl	H	2.29 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.59 (d, 2H) 4.66 (d,2H), 5.27 (d, 1H), 5.37 (d,1H) 5.9-6.09 (m,1H), 6.12 (t, 1H), 6.51 (s, NH), 6.85 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.29 (d, 2H)
1.10	Propargyloxy- carbonyl	H	2.28 (m,2H), 2.51 (s, 1H), 4.15 (t,2H), 4.25 (t, 2H), 4.60 (d, 2H) 4.80 (s, 2H) 6.11 (t, 1H), 6.63 (s, NH), 6.88 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.30 (d, 2H)
1.11	Propen-2- oxycarbonyl	H	2.00 (s, 3H), 2.29 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.52 (dd, 1H), 4.49 (d, 2H) 4.72 (s, 1H), 4.80 (s, 1H) 6.12 (t, 1H), 6.60 (s, NH), 6.83 (s, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.32 (d, 2H)
1.12	Benzyloxycarbonyl	H	2.28 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.25 (t, 2H), 4.60 (d, 2H) 5.19 (s, 2H) 6.12 (t, 1H), 6.54 (s, NH), 6.83 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.28-7.45 (m, 7H)
1.13	4-Nitrobenzyloxy- carbonyl	H	2.28 (m,2H), 4.13 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.59 (d, 2H) 5.30 (s, 2H) 6.12 (t, 1H), 6.62 (s, NH), 6.83 (s, 2H), 6.90 (d,

Nr.	R ₅	R ₆	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
			2H), 7.39 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.23 (d, 2H)
1.14	Methylcarbonyl	H	2.18 (s, 3H) 2.29 (m,2H), 4.13 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.58 (d, 2H) 6.12 (t, 1H), 6.83 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.03 (s, NH), 7.40 (d, 2H)
1.15	4-Trifluor-methylcarbonyl		2.39 (m,2H), 4.17 (t,2H), 4.28 (t, 2H), 4.58 (d, 2H) 6.12 (t, 1H), 6.83 (s, 2H), 6.94 (d, 2H), 7.47 (d, 2H) 7.79 (s, NH)
1.16	4-Trifluormethyl-phenyl-carbonyl	H	2.29 (m,2H), 4.16 (t,2H), 4.28 (t, 2H), 4.58 (d, 2H) 6.11 (t, 1H), 6.83 (s, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.72 (d, 2H) 7.88 (s, NH), 7.98 (d, 2H)
1.17	4-Trifluormethyl-benzyl-carbonyl	H	2.25 (m,2H), 3.77 (s, 2H), 4.13 (t,2H), 4.21 (t, 2H), 4.58 (d, 2H) 6.11 (t, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.18 (s, NH), 7.33 (d, 2H), 7.48 (d, 2H) 7.63 (d, 2H)
1.18	2-chlor-1,1-di-methyl-ethyl-carbonyl	H	1.40 (s, 6H), 2.29 (m,2H), 3.70 (s, 2H), 4.13 (t,2H), 4.23 (t, 2H), 4.57 (d, 2H) 6.10 (t, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.37-7.45 (d, 2H+s, NH)

Tabelle 2: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 3: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 4: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 5: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 6: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 7: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R₅ und R₉ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 8: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Fluor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 9: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Fluor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 10: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Fluor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 11: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 12: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 13: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 14: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 15: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 16: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 17: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 18: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 19: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 20: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 21: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 22: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 23: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 24: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 25: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 26: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 27: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

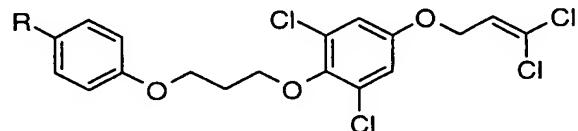
Tabelle 28: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und die Kombination der Substituenten R_5 und R_9 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.507 der Tabelle A entspricht.

Herstellungsbeispiel H3): Herstellung von 3-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-oxazolidin-2-on

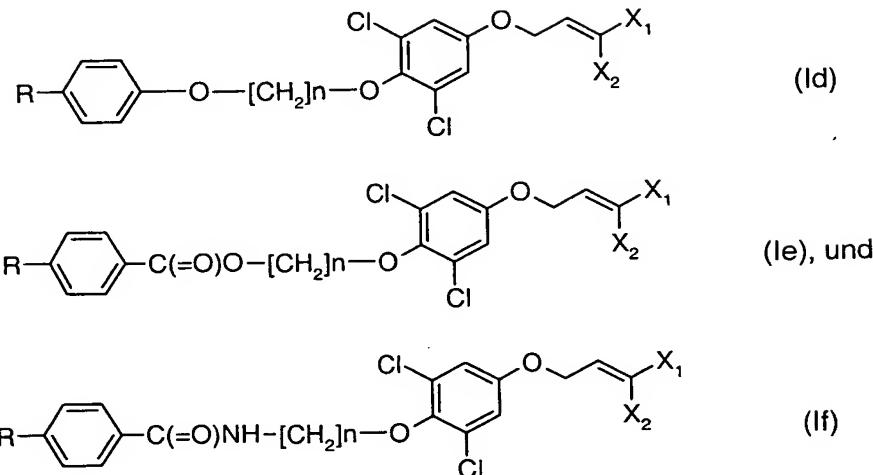
Zu einer Lösung von 200mg 1,3-Dichlor-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-2-[3-(4-iod-phenoxy)-propoxy]-benzol und 38mg 2-Oxazolidinon in 4ml Dioxan werden unter Argon 7mg Kupfer-1-jodid, 2 mg Ethylen diamin und 155 mg tri-Kaliumphosphat zugegeben. Nach 17 Stunden bei 110°C wird das Reaktionsgemisch filtriert und eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 29.3).

Beispiel H4: In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren Verbindungen der folgenden Tabellen 29 bis 56 hergestellt werden.

Tabelle 29: Verbindungen der Formel



Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz
29.1		2.13 (m,2H), 2.28 (m,2H), 2.59 (t,2H), 3.82 (t,2H), 4.14 (t, 2H), 4.25 (t,2H), 4.58 (d, 2H) 6.11 (t, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.92 (d, 2H), 7.50 (d, 2H)
29.2		2.29 (m,2H), 2.89 (s,4H), 4.13 (t, 2H), 4.28 (t,2H), 4.58 (d, 2H) 6.10 (t, 1H), 6.82 (s, 2H), 7.01 (d, 2H), 7.18 (d, 2H)
29.3		2.29 (m,2H), 4.02 (t,2H), 4.15 (t,2H), 4.25 (t, 2H), 4.47 (t,2H), 4.58 (d, 2H) 6.11 (t, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.43 (d, 2H)

Tabelle B: Verbindungen der Formeln

Nr.	R
B.1	3-(Oxazolidin)-yl-2-on
B.2	3-(4-Methyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.3	3-(4-Ethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.4	3-(4-Propyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.5	3-(4,4-Dimethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.6	3-(4,4-Diethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.7	3-(5-Methyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.8	3-(5-Ethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.9	3-(5-Propyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.10	3-(5-Cyclopropyl-oxazolidinon)
B.11	3-(5-Isopropyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.12	3-(5-Isobutyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.13	3-(5-Allyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.14	3-(5-Methoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.15	3-(5-Ethoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.16	3-(5-Propoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.17	3-(5-Cyclopropoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.18	3-(5-Isopropoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.19	3-(5-Isobutoxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.20	3-(5-Allyloxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.21	3-(5-Propargyloxymethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.22	3-(5,5-Dimethyl-oxazolidin)-yl-2-on
B.23	3-(5,5-Diethyl-oxazolidin)-yl-2-on

Nr.	R
B.24	1-(Pyrrolidin)-yl-2-on
B.25	1-(3-Methyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.26	1-(3-Ethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.27	1-(3-Propyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.28	1-(3-Cyclopropyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.29	1-(3-Isopropyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.30	1-(3-Isobutyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.31	1-(3-Allyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.32	1-(3-Methoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.33	1-(3-Ethoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.34	1-(3-Propoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.35	1-(3-Cyclopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.36	1-(3-Isopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.37	1-(3-Isobutoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.38	1-(3-Allyloxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.39	1-(3,3-Dimethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.40	1-(3,3-Diethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.41	1-(5-Methyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.42	1-(5-Ethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.43	1-(5-Propyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.44	1-(5-Cyclopropyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.45	1-(5-Isopropyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.46	1-(5-Isobutyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.47	1-(5-Allyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.48	1-(5-Methoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.49	1-(5-Ethoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.50	1-(5-Propoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.51	1-(5-Cyclopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.52	1-(5-Isopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.53	1-(5-Isobutoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.54	1-(5-Allyloxymethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.55	1-(5,5-Dimethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.56	1-(5,5-Diethyl-pyrrolidin)-yl-2-on
B.57	1-(Pyrrolidine)-yl-2,5-dion
B.58	1-(3-Methyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.59	1-(3-Ethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.60	1-(3-Propyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.61	1-(3-Cyclopropyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.62	1-(3-Isopropyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion

Nr.	R
B.63	1-(3-Isobutyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.64	1-(3-Allyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.65	1-(3-Methoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.66	1-(3-Ethoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.67	1-(3-Propoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.68	1-(3-Cyclopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.69	1-(3-Isopropoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.70	1-(3-Isobutoxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.71	1-(3-Allyloxymethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.72	1-(3,3-Dimethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion
B.73	1-(3,3-Diethyl-pyrrolidin)-yl-2,5-dion

Tabelle 30: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 31: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 32: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Fluor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 33: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 34: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 35: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Fluor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 36: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X₁ und X₂ Fluor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 37: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Fluor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 38: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Fluor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 39: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 40: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 41: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 42: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 43: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 44: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 45: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 46: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 47: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 48: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 49: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 50: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 51: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 52: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 53: Verbindungen der allgemeinen Formel (le) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 54: Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 55: Verbindungen der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 56: Verbindungen der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 4 ist, und der Substituenten R für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.73 der Tabelle B entspricht.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische BeispieleBeispiel B1: Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der

Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Heliothis virescens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.3, 1.4, 1.6 und 1.10 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B2 Wirkung gegen *Plutella xylostella* Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Plutella xylostella* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Plutella xylostella*. Insbesondere die Verbindungen 1.4 bis 1.12 und 1.18 zeigen eine Wirkung über 80 %.

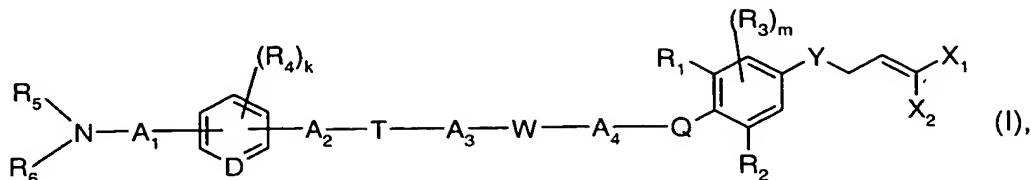
Beispiel B3: Wirkung gegen *Spodoptera littoralis*

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen gute Wirkung in diesem Test. So zeigen insbesondere die Verbindungen 1.3 bis 1.7, 1.9 bis 1.12 und 1.18 zeigen eine über 80%ige Wirkung.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

A_1 , A_2 und A_3 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1 - C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

A_4 eine C_1 - C_6 -Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

D CH oder N;

W O, NR_7 , S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_8-$ oder $-NR_8-C(=O)-$;

T eine Bindung, O, NH, NR_7 , S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_8-$ oder $-NR_8-C(=O)-$;

Q O, NR_7 , S, SO oder SO_2 ;

Y O, NR_7 , S, SO oder SO_2 ;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander H, Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Haloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Haloalkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alcoxycarbonyl oder C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R_3 unabhängig voneinander sind;

R_4 H, Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Haloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Haloalkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alcoxycarbonyl oder C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die Substituenten R_4 unabhängig voneinander sind;

R_5 H, CN, OH, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, -C(=O)R₉, -C(=S)R₉, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind;

R_6 H, CN, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, -C(=O)R₉, -C(=S)R₉, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünffach mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind; oder

R_5 und R_6 gemeinsam eine vier- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH₂-Gruppe durch O, S oder NR₁₀ ersetzt ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist; oder

R_6 -C(=O)R₉ oder -C(=S)R₉, und R_5 und R_9 gemeinsam eine drei- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH₂-Gruppe durch O, S oder NR₁₀ ersetzt ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist; oder

R_5 und R_6 unabhängig voneinander -C(=O)R₉ oder -C(=S)R₉, und die beiden R₉ gemeinsam eine zwei- bis achtgliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH₂-Gruppe durch O, S oder NR₁₀ ersetzt ist, bilden; und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist;

R_7 H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;

R_8 H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;;

R_9 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Haloalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy,

C₃-C₆-Cyloalkyl, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl oder Benzyl, welche gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₃-Haloalkoxy-carbonyl, und C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist;

R₁₀ H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

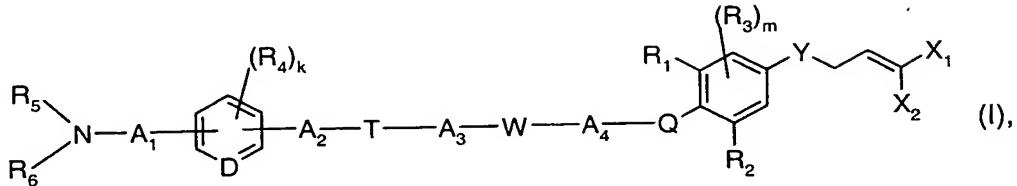
m 1 oder 2 ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.
3. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind.
4. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 4 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man man ein pestizidesMittel wie in Anspruch 4 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.
7. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 4 beschrieben.

Zusammenfassung

Beschrieben werden Verbindungen der Formel



worin

A_1 , A_2 und A_3 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylenbrücke;

A_4 eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylenbrücke;

D CH oder N;

W beispielsweise O, NR_7 , oder S;

T beispielsweise eine Bindung, O, NH, oder NR_7 ;

Q O, NR_7 , S, SO oder SO_2 ;

Y O, NR_7 , S, SO oder SO_2 ;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R_1 , R_2 und R_3 beispielsweise H, Halogen, CN, Nitro, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Haloalkyl,

$\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylcarbonyl oder $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ -Alkenyl;

R_4 beispielsweise H, Halogen, CN, Nitro oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl;

R_5 und R_6 beispielsweise H, CN, OH, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ -Cycloalkyl- $\text{C}_1\text{-}$

C_6 -alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Haloalkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkoxy oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Haloalcoxy;

R_7 H, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkoxyalkyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylcarbonyl;

k, falls D Stickstoff bedeutet, 1, 2 oder 3; oder, falls D CH bedeutet, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

m 1 oder 2 ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder

Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform

ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, oder einem agrochemisch verwendbaren Salz davon, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)